

粘土および素地管理機器としての熱膨脹計の応用(第1報)

— 雑粘土における熱膨脹分析 —

田中愛造* 大野昌彦* 不二門義仁*

Application of Dilatometer as A Control Instrument for Clay and Body (I) Dilatometric Analysis of Low Grade Clay

by

Aizo TANAKA, Masahiko ONO and Yoshihito FUZITO

愛知県産雑粘土を主とした8種のものについて、化学分析、粒度分析、X線分析、赤外吸収分析等を用いて構成鉱物の推定をしたのち、自動膨脹計により1100℃までの加熱および400℃までの冷却時における、熱膨脹収縮性状を測定した。また、DCE法による熱膨脹分析結果とDTAとの比較も行なった。

データの考察をした結果、ノルム計算による石英の含有量と500℃から600℃および500℃から620℃の石英の転移による膨脹差は、高い相関がある。また、ノルム計算によるカオリナイトの量と900℃附近からの急激な収縮を示す間の収縮差の間にも、かなりの相関があるらしいことが判明したほか、DCEとDTAの結果は良く一致し、熱膨脹分析することにより、雑粘土についてもその構成鉱物の推定が可能であることが判明した。

1. ま え が き

我が国においては、熱膨脹計は多くの試験室に設置され利用されているが、ただ単に原料や素地の熱膨脹曲線を描き参考としている例が多く、測定データの積極的利用が少ないために、熱膨脹計の利用範囲が限定されているが、もっと応用範囲を広げ比較的安価な管理用機器としての扱い方を開発する目的で、本報では愛知県産雑粘土を主とした8種類について、化学分析、粒度分析、X線分析、赤外吸収分析等を用いて構成鉱物の推定をしたのち、自動膨脹計を用いて1100℃までの加熱および400℃までの冷却時における、熱膨脹収縮性状について、従来より広く実施されている方法と共に、DCE (Differential Coefficient of Expansion)

法)による比較を行なった。

また、DCE曲線とDTA曲線との比較検討も行なった。

2. 供 試 品

2.1 産 地

水野粘土(青): 愛知県瀬戸市上水野
水野粘土(黄): 愛知県瀬戸市上水野
西加茂粘土: 愛知県豊田市上伊保
淡路粘土: 兵庫県淡路島
頁岩(A): 愛知県常滑市西阿野
頁岩(B): 愛知県常滑市多屋
古井粘土(赤): 愛知県安城市古井
古井粘土(青): 愛知県安城市古井

表1 化 学 分 析 値

(単位: %)

	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	SiO ₂ Al ₂ O ₃
水野粘土(青)	8.95	68.02	21.59	0.97	—	0.01	0.03	0.09	1.15	100.81	3.15
水野粘土(黄)	7.92	75.84	14.45	1.19	—	0.20	0.07	0.07	0.76	100.50	5.25
西加茂粘土	10.02	59.69	27.15	0.93	—	—	—	0.17	2.52	100.48	2.20
淡路粘土	4.46	62.27	18.35	5.59	—	2.15	2.94	1.82	3.03	100.61	3.39
頁岩(A)	6.39	63.70	19.23	4.74	0.05	0.78	0.87	1.95	2.26	99.97	3.31
頁岩(B)	4.33	72.04	14.13	3.31	0.08	0.39	0.52	1.89	2.71	99.40	5.10
古井粘土(赤)	7.93	62.54	21.32	5.17	—	—	—	0.43	2.24	99.63	2.93
古井粘土(青)	5.98	65.57	21.39	2.84	—	—	—	1.54	2.41	99.73	3.07

2.2 一般的性状

2.2.1 化学分析

2.1でのべた供試品について湿式法による化学分析を行ない、灼熱減量、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O のほか、1部のものについては、 TiO_2 、 CaO 、 MgO などについても分析を実施した。結果を表1に示す。

2.2.2 ノルム計算

2.2.1での結果を用い、文献1)の方法により求めたノルム計算値を表2に示す。

表2 ノルム計算値

	微斜長石	カオリナイト	石英
水野粘土(青)	7.32	51.23	39.46
水野粘土(黄)	4.90	34.28	56.73
西加茂粘土	15.87	61.35	20.89
淡路粘土	28.62	33.17	28.33
頁岩(A)	24.84	37.14	30.36
頁岩(B)	27.14	23.17	43.71
古井粘土(赤)	15.75	46.65	30.66
古井粘土(青)	23.30	43.34	30.34

表より微斜長石類は淡路粘土、頁岩等に多く水野粘土には少い。粘土分は西加茂粘土がもっとも多く、水

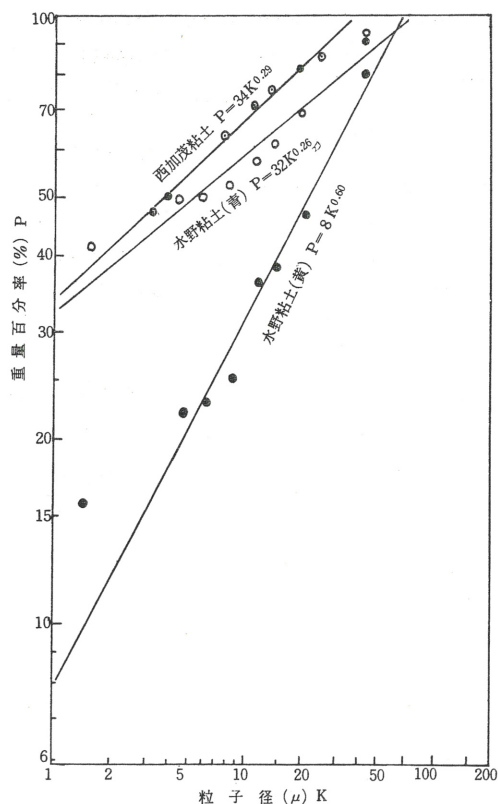


図1-1 粒度分布図

野粘土(青)や古井粘土(赤)と(青)がこれに次ぎ、頁岩(B)がもっとも少ない。また石英は水野粘土(黄)がもっとも多く、頁岩(B)や水野粘土(青)がこれに次ぎ、西加茂粘土がもっとも少ない。

2.2.3 粒度分析

供試品8種類の乾燥試料を30.5gとり、解膠剤にはピロリン酸ソーダの5%溶液20mℓを加えた懸濁液100mℓを作り、良く攪拌したのち、比重計によって測定した粒度分析結果を、図1-1、図1-2、図1-3に示したが、図より細かい部分を多く含むものは西加茂粘土であり、これに次いで水野粘土(青)と淡路粘土および古井粘土(赤)であり、もっとも粗い部分が多いのは石英分を多く含んでいる頁岩(B)である。また、水野粘土(黄)は(青)に比べて石英分が多いため粗い部分が多くなっている。なお、古井粘土(青)は(赤)に比べて全体的に少し粒子が粗いようである。

2.2.4 X線分析

理学製X線回折装置D-8Cを使用し、Cuターゲット、Niフィルター、30kV、10mAで粉末法によるX線回折像を求めた結果を図2に示す。図より水野粘土(青)、水野粘土(黄)、西加茂粘土はカオリナイト、石英を主成分とし、それに長石、セリサイト等を含んでいる。カオ

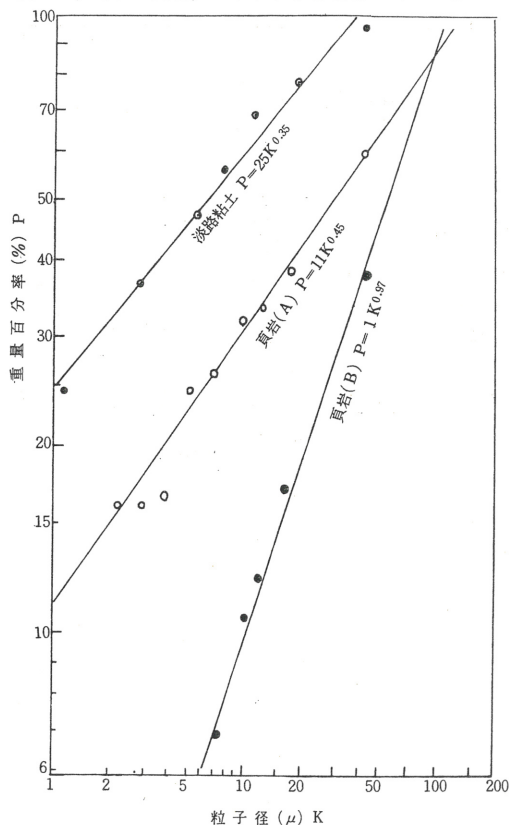


図1-2 粒度分布図

44

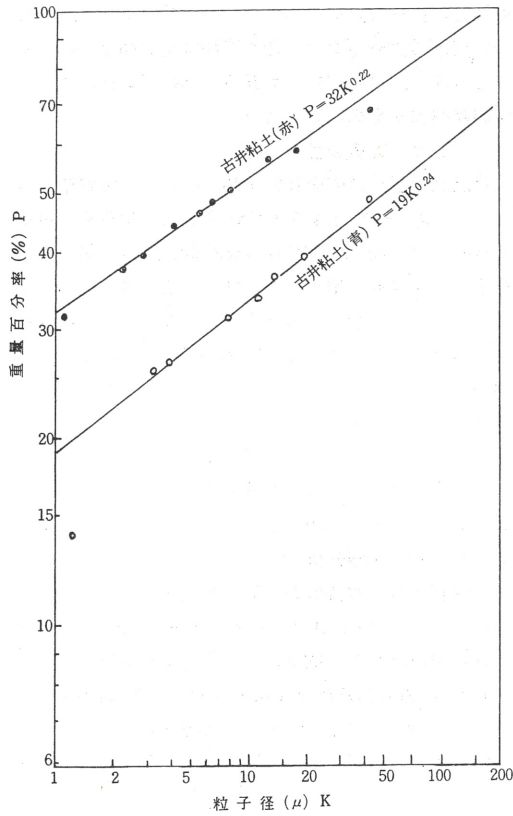
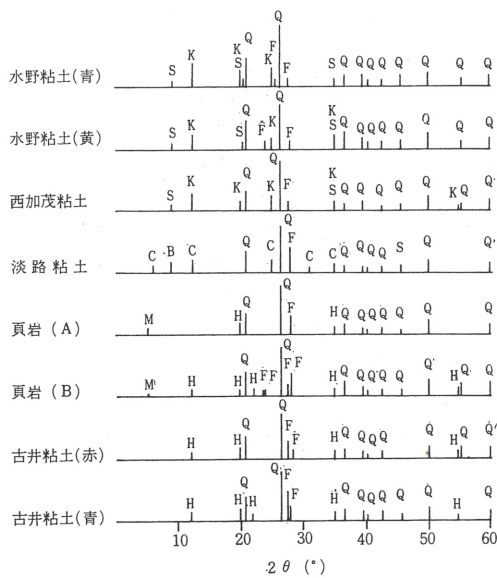


図1-3 粒度分布図



Q: 石英 K: カオリナイト F: 長石
S: セリサイト H: ハロイサイト
M: モンモリロナイト C: クロライト(緑泥石)

図2 X線回折図

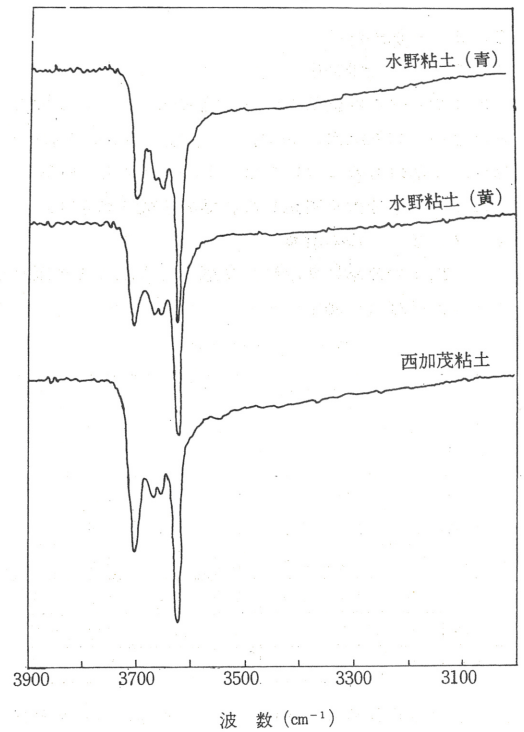


図3-1 赤外線吸収スペクトル

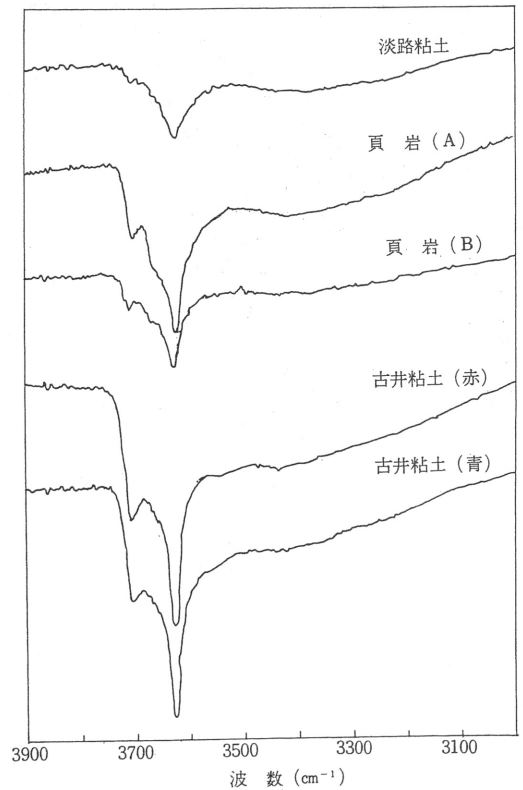


図3-2 赤外線吸収スペクトル

リナイトの量は、表2より西加茂粘土>水野粘土(青)>水野粘土(黄)となり、石英量はこの逆となっている。淡路粘土は石英およびクロライト、セリサイトを含んでいる。頁岩はハロイサイト鉱物と石英を主成分とし、長石、モンモリロナイトを含み、石英量は表2より頁岩(B)の方が多い。古井粘土はハロイサイト鉱物と石英を主成分とし、それに長石、セリサイト等を含んでいるものと考えられる。

2. 2. 5 赤外吸収分析

日立製簡易型赤外分光光度計(EPI-G型)を使用して、OH領域における赤外吸収分析の結果を図3-1、図3-2に示したが、図より水野粘土(青)と水野粘土(黄)は、カオリナイトにイライト等がまざったものであることが推定され、西加茂粘土はカオリナイトにわずかのイライト等が混入したものである。また頁岩(A)はハロイサイトにモンモリロナイトおよびイライト等の存在を示し、頁岩(B)はハロイサイト、古井粘土(赤)と古井粘土(青)はハロイサイトにイライト等が混入しているものであると考えられる。

3. 実験方法

3. 1 熱膨脹

中央理化製自動膨脹計(3KVA, カンタルA-1)を使用して、試料は長さ50mm, 直径約10mmφのものを石膏型による型おこし成形後、室内にて自然乾燥したものをを用い、昇温速度 240℃/hで1100℃までの加熱と自然放冷により 400℃まで冷却したときの熱膨脹収縮曲線を求めた。

3. 2 DCE

3.1の方法により測定した熱膨脹データを文献2), 3)等で報告された。次の式にてDCE (Differential Coefficient of Expansion) を求めた。

$$DCE = \frac{E_2 - E_1}{L_0 (t_2 - t_1)}$$

ここで E_1 : t_1 における熱膨脹

E_2 : t_2 における熱膨脹

L_0 : 最初の長さ

3. 3 示差熱分析 (DTA)

3.2で求めたDCEと比較検討するために島津製示差熱分析装置(DT-2B型)を使用し、昇温速度10℃/分, レンジ±50μV, 試料重量0.3グラムの条件で1100℃までの示差熱分析を行なった。

4. 実験結果および考察

4. 1 熱膨脹

3.1でのべた方法による1100℃までの加熱および冷却曲線を、図4-1、図4-2、図4-3に示したが、

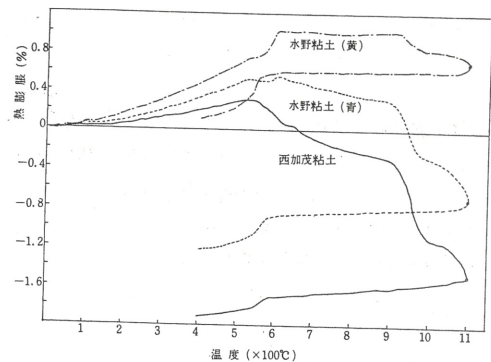


図4-1 熱膨脹曲線

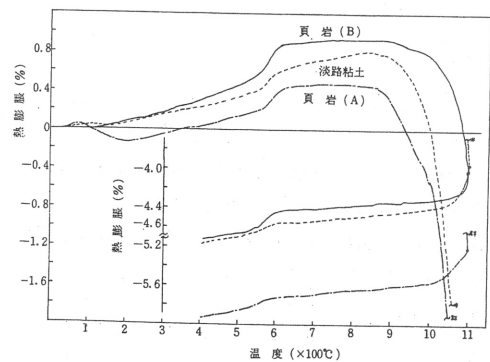


図4-2 熱膨脹曲線

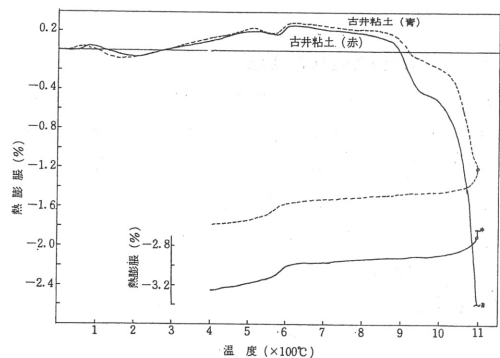


図4-3 熱膨脹曲線

図より水野粘土(青)は 520℃位までゆるやかに膨脹したのち 570℃付近までカオリナイトのOH放出による収縮を示し、570℃から 600℃まで石英の $\alpha \rightarrow \beta$ の転移による膨脹があり、600℃から 850℃までなだらかな収縮を示している。900℃からの急な収縮は γ -アルミナの生成による収縮⁶⁾あるいはSi-Alスピネル型相の生成(Brindley と Nakahira)による密度の上昇にともなう収縮のためと考えられる。

水野粘土(黄)は(青)に比べて石英が多いため大きな膨脹を示し、920℃よりの急な収縮は(青)と同じく新結晶相の生成のためである。

西加茂粘土は560℃附近までゆるやかな上昇を続けたのち、含有するカオリナイトのため収縮に移り約950℃まで続いたのち急に収縮が大きくなっているのは新結晶相の生成のためと考えられる。

淡路粘土は約120℃で吸着水による収縮が認められたのち、550℃までゆっくり上昇を続け、石英の転移に起因するやや急な膨脹に移り、その後850℃までゆるやかな膨脹をしたのち収縮に移っている。

頁岩(A)は80℃より200℃まで収縮しているのは附着水および粘土鉱物の層間水の脱水によるものである。220℃から550℃まではゆるやかな上昇が続き550℃から600℃まで含有する石英の転移による膨脹を示したのち850℃位から収縮に移っている。

頁岩(B)は含有する石英の量が多いため全体に膨脹が大きいほかこれと言う特徴はない。

古井粘土(赤)は、70℃より200℃まで附着水、層間水の脱水による収縮を認めたのち、500℃までゆるやかに上昇したのち、570℃まで収縮しているのは含有する粘土鉱物の影響であり、その後600℃まで石英の $\gamma \rightarrow \beta$ 転移による膨脹を示してから、870℃よりの急激な収縮をしているが、これは水野粘土、西加茂粘土の場合と同様に新結晶相の生成に起因するものと考えられる。

古井粘土(青)は全体として古井粘土(赤)と似ているが(青)の方が、粒子の粗い部分が多いため収縮が小さくなっている。

4. 2 石英の含有量と膨脹

3. 1でのべた条件により加熱(1100℃)したのちの残存する石英との関係が深いものと考えられるので、表2に示した石英の含有量と、500℃から600℃および500℃から620℃の膨脹差(%)との関係を検討したのが図5-1および図5-2であるが、500℃から600℃のものは相関係数 $r=0.931$ 、500℃から620℃のものは相関係数 $r=0.916$ で、何れも高い相関を示している。

特に、カオリナイト系の粘土であると思われる水野粘土(青)、水野粘土(黄)と西加茂粘土は点線で示したように、ほとんど直線である。このことからHoldrige⁴⁾やVaughan⁴⁾らが言っているような直線関係が、雑粘土においても言えるものと考えられる。

4. 3 カオリナイトの含有量と収縮

比較的収縮時のパターンが似ている、水野粘土(青)と(黄)、西加茂粘土、古井粘土(赤)と(青)の5種についてノルム計算よりのカオリナイトの含有量と900℃附近にみられる収縮差(%)との関係を図6に示したが、相関係数 $r=0.914$ でかなり高い相関があるものと思わ

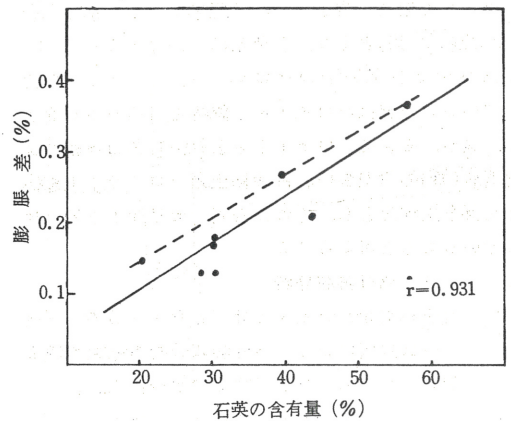
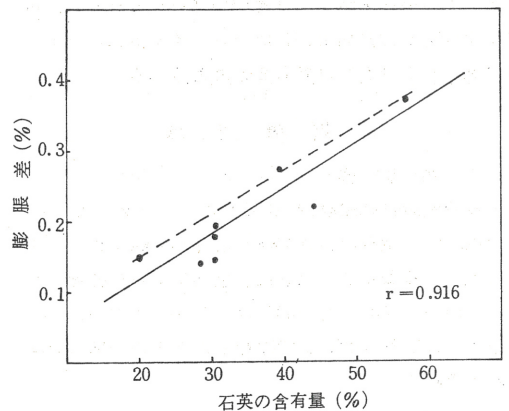


図5-1 石英の含有量と膨脹(500℃～600℃)



5-2 石英の含有量と膨脹(500℃～620℃)

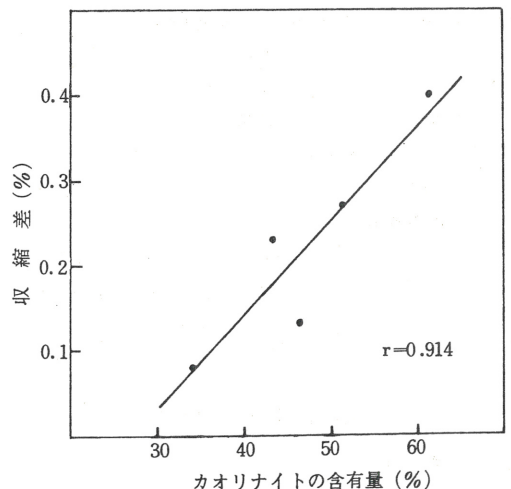


図6 カオリナイトの含有量と収縮

れる。これはBrindleyとNakahiraの説を採用するとすれば、メタカオリンからSi-Alスピネル型相が生成される時に密度の上昇があると考えられるため、当然収縮が認められるわけで、ノルム計算よりのカオリナイトの量との相関があるのは、Si-Alスピネル型相が生

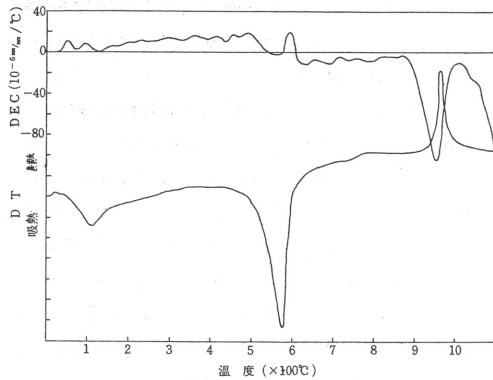


図7-1 水野粘土(青)のDCEとDTA

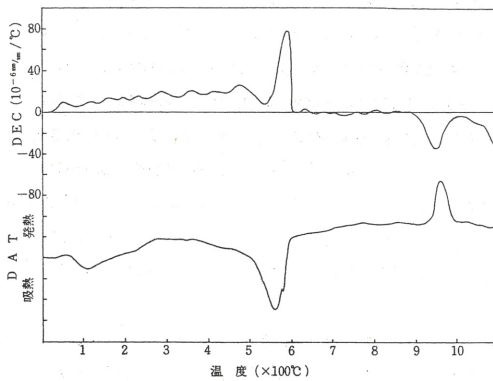


図7-2 水野粘土(黄)のDCEとDTA

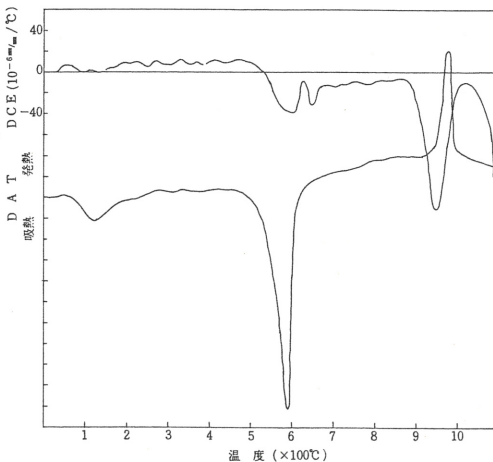


図7-3 西加茂粘土のDCEとDTA

成される以前のメタカオリンの量との関連が深いと思われる。

4.4 DCEとDTAの比較

3.2および3.3の方法で測定した結果を図7-1から図7-8に示す。

4.4.1 水野粘土(青)

図7-1のDCE 100°C前後の山と谷は、カオリナイトが微細なためと考えられる吸着水の脱水でDTA 110°Cの吸熱ピークに相当する。DCE 570°C附近の谷はカオリナイト結晶格子中のOH放出で、DTA 590°Cの吸熱ピークにあたる。DCE 590°Cの山は含有される石英の α - β 転移を示すものである。DCE 950°Cの谷は新結晶相(γ -アルミナあるいはSi-Alスピネル型相)の生成に関連すると思われる、DTA 970°Cの急激な発熱ピークに相当するものと考えられる。

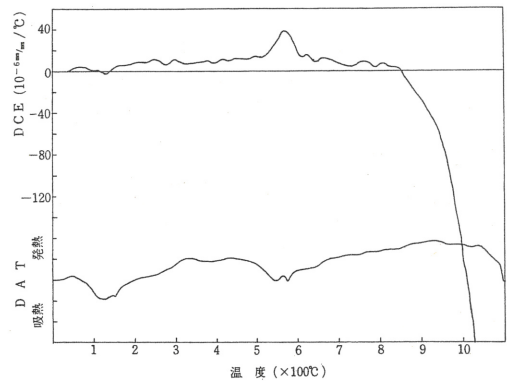


図7-4 淡路粘土(赤)のDCEとDTA

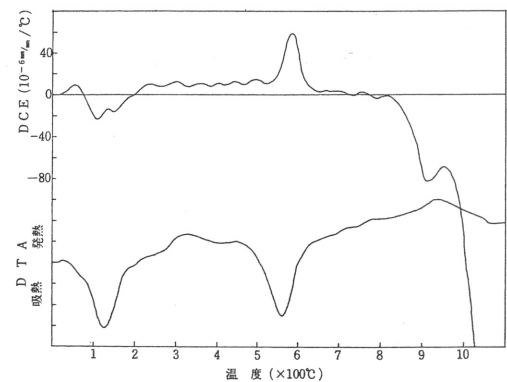


図7-5 頁岩(A)のDCEとDTA

4. 4. 2 水野粘土 (黄)

図7-2のDCE 530℃附近の谷はカオリナイト結晶格子中のOH放出で、DTA 560℃の吸熱ピークに相当する。DCE 570℃の山はDTA 575℃の吸熱ピークに相当し、かなり多量に含有される石英分の転移を示している。DCE 950℃の谷は水野粘土(青)と同じく新結晶相の生成を意味するが、水野粘土(青)と比べてかなり小さい、これはDTA 960℃の発熱ピークに相当するものと考えられる。

4. 3. 3 西加茂粘土

図7-3のDCE 100℃の谷は吸着水等の脱水によるものでDTA 120℃の吸熱ピークに相当する。DCE 600℃附近の谷はカオリナイトのOH放出で、DTA 590℃の大きな発熱ピークに相当している。DCE 950℃の大きな谷は水野粘土同様新結晶相の生成に関連するもので、DCE 960℃の発熱ピークに相当している。

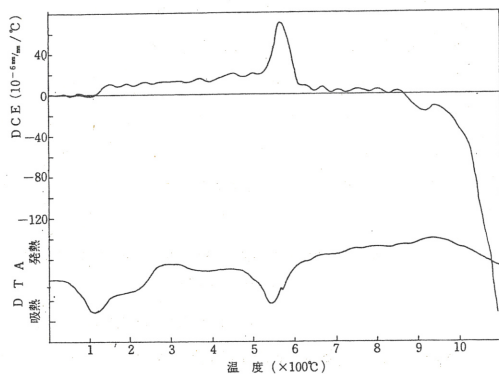


図7-6 頁岩(B)のDCEとDTA

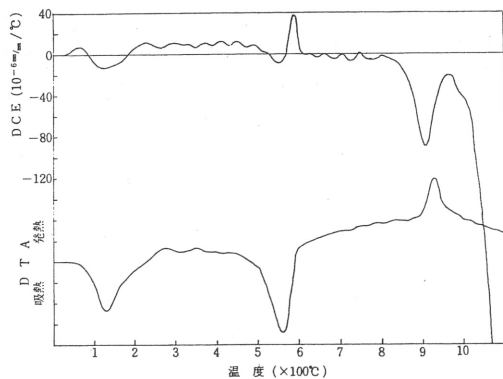


図7-7 古井粘土(赤)のDCEとDTA

4. 4. 4 淡路粘土

図7-4のDCE 130℃の谷は附着水の脱水を示すもので、DTA 125℃の吸熱ピークに相当し、DCE 520℃の小さな谷は粘土鉱物の構造OH放出によるもので、DTA 545℃の吸熱ピークに相当するものと考えられる。DCE 570℃の比較的大きな山は石英の転移によるものでDTA 575℃のピークに相当する。

4. 4. 5 頁岩 (A)

図7-5においてDCE 110℃と150℃の比較的大きな谷は附着水およびハロサイト鉱物およびモンモリロナイトの層間水の脱水によるものと考えられ、DTA 130℃の大きな吸熱ピークに相当する。DCE 530℃の小さな谷とDCE 570℃の大きな山(石英の転移)はDTA 560℃の吸熱ピークに相当する。DCE 910℃の各は新結晶相(γ-アルミナあるいはAl-Si スピネル型相)の生成を意味するもので、DTA 930℃の吸熱ピークに相当している。

4. 3. 6 頁岩 (B)

図7-6においてDTA 120℃附近の巾広い吸熱は附着水および層間水の脱水によるものであるが、DCEでは110℃に小さな谷が見られる程度である。DCE 520℃の小さな谷は粘土鉱物のOH放出によるものでDTA 540℃の吸熱ピークに相当する。DCE 570℃の大きな山は多量に含まれる石英の転移による膨脹に起因し、DTA 570℃のピークと一致する。DCE 920℃の小さな谷は頁岩(A)と同じく新結晶相の生成に関連するものと考えられ、DTA 930℃の巾広い発熱に相当する。

4. 4. 7 古井粘土 (赤)

図7-7のDCE 130℃附近の巾広い谷は附着水およびハロサイト鉱物等の層間水の脱水によるもので、DTA 130℃附近の巾広い吸熱ピークに相当する。ハ

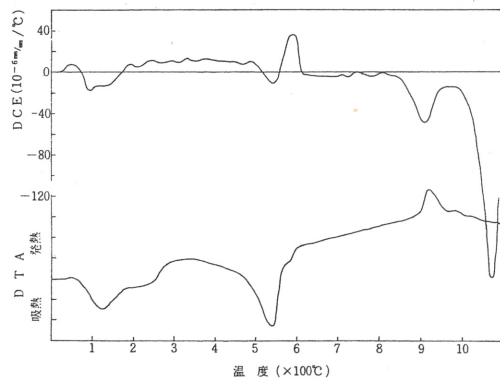


図7-8 古井粘土(青)のDCEとDTA

ロイサイト鉱物およびその他粘土鉱物の結晶格子中のOH放出によるものと考えられるDCE 530℃の谷と石英成分の転移によるDCE 580℃の山は、DTA 560℃の吸熱ピークに相当する。DCE 910℃の大きな谷は西加茂粘土等と同じく新結晶相の生成に関連するものと考えられ、DTA 930℃の発熱ピークに相当する。

4. 4. 8 古井粘土(青)

図7-8のDCE 90℃の谷と130℃の巾広い谷は、附着水および層間水の脱水を示しDTA 125℃の吸熱ピークに相当する。ハロイサイト鉱物等の結晶格子中のOH放出に起因すると考えられるDCE 540℃の谷はDTA 540℃の吸熱ピークに相当し、含有する石英の転移によるDCE 580℃の山はDTA 580℃のピークと一致する。DCE 910℃の谷は古井粘土(赤)と同じく新結晶相の生成に関連するものと考えられ、DTA 920℃の発熱ピークに相当するものと考えられる。DCE 1070℃の鋭い大きな谷は初期の溶ゆを示すものと考えられる。

5. ま と め

雑粘土8種類について1100℃までの加熱および400℃までの冷却時における熱膨脹収縮を測定し、結果を従来よりの方法ならびにDCE法とDTAの比較における熱膨脹分析を試みたのであるが、ノルム計算結果による石英の含有量と1100℃焼成後の残存石英量を示す500℃から600℃までの膨脹との関係は $r=0.931$ 、500℃から620℃までの膨脹との関係は $r=0.916$ で示されるように、何れもかなり高い相関がある。

カオリナイトの含有量と900℃附近からの急激な収縮は、 $r=0.914$ で示されかなりの相関があるものと考えられる。

なお、DCEとDTAの結果は良く一致することが判明した。

熱膨脹結果をDCE解析することにより、焼成中の粘土が示す挙動を適確に知ることが出来るため、X線分析やDTA等と同じように熱膨脹分析をすることの有用性が確められた。

付 記

本研究において名古屋工業技術試験所第6部の加藤課長、山本主任研究官、金岡主任研究官の多大なご助力と5部の奥田課長の有用なご助言に感謝します。

文 献

- 1) 素木洋一, セラミック外論(I), P. 22~23 (1966), 窯業協会.
- 2) D. W. A. Forbes, *Ceramic Age*, Sept, 38~41, (1965).
- 3) C. F. Hanks, Jr, *Ceramic Age*, Aug, 12~18, (1967).
- 4) D. A. Holdridge, *Clay Min. Bull.*, 4 (22), 94~105, (1959).
- 5) 日本粘土学会, 粘土ハンドブック, (1967), 技報堂.
- 6) 末野俤六・岩生周一, 粘土とその利用, P. 87 (1958), 朝倉書店.